

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Request Form for Translation

The world of foreign prior art to you.

U. S. Serial No. : 09/733079

PTO 2002-1782

S.T.I.C. Translations Branch

Requester's Name: Marc Patterson

Phone No. : 305-3537

Fax No. : _____

Office Location: Crystal Plaza 3, Rm. 11B31

Art Unit/Org. : 1772

Group Director: Harold Poon

Is this for Board of Patent Appeals? no

Date of Request: 2/26/02

Date Needed By: 3/12/02

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Equivalent
Searching

Foreign Patents

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH: _____

Document Identification (Select One):

** (Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form) **

1. ☒ Patent Document No. 3305198A1
Language German
Country Code DE
Publication Date 2/16/87
(filed by STIC)

2. ☐ Article Author _____
Language _____
Country _____

3. ☐ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference):

☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: 3-18-02 (STIC Only)

☐ Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)

☐ Fax Back Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

Copy/Search

Processor: _____

Date assigned: _____

Date filled: _____

Equivalent found: _____ (Yes/No)

Doc. No.: _____

Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 2.17.02

PTO estimated words: 6064

Number of pages: 31

In-House Translation Available: _____

In-House: _____ Contractor: _____

Translator: _____ Name: ES

Assigned: _____ Priority: S

Returned: _____ Sent: 2-18-02

Returned: 3-18-02

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

☒ (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

☒ (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

☒ (Yes/No)

PTO 02-1782

CY=DE DATE=19830901 KIND=A1
PN=3,305,198

MULTILAYERED POLYOLEFIN FILM
[Mehrschichtige Polyolefinfolie]

Walter Berndt Mueller

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D. C. March 2002

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10): DE
DOCUMENT NUMBER	(11): 3305198
DOCUMENT KIND	(12): A1 (13): OFFENLEGUNGSSCHRIFT
PUBLICATION DATE	(43): 19830901
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): P3305198.4
APPLICATION DATE	(22): 19830216
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): B29D 9/00
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33): US
PRIORITY NUMBER	(31): 350459
PRIORITY DATE	(32): 19820219
INVENTOR	(72): MUELLER, WALTER BERNDT
APPLICANT	(71): W. R. GRACE & CO.
TITLE	(54): MULTILAYERED POLYOLEFIN FILM
FOREIGN TITLE	(54A): MEHRSCICHTIGE POLYOLEFINFOLIE

Claims

1. Multilayered polyolefin film, characterized by a core layer that contains a linear low-density polyethylene.

2. Multilayered polyolefin film, characterized by a core layer consisting essentially of a linear low-density polyethylene.

3. Multilayered polyolefin film, characterized by a core layer consisting essentially of linear low-density polyethylene and two outer layers that consist essentially of a mixture of 80 % by weight of an ethylene-propylene copolymer and 20 % by weight of a propylene homopolymer. /2

4. Multilayered polyolefin film, characterized by a core layer that consists essentially of a linear low-density polyethylene, two intermediate layers consisting essentially of a mixture containing 90 % by weight of ethylene-vinyl acetate copolymer and 10 % by weight of an ionomeric resin, and two outer layers consisting essentially of an ethylene-propylene copolymer.

5. Multilayered polyolefin film, characterized by a core layer that consists essentially of a linear medium-density polyethylene.

6. Multilayered polyolefin film with a core layer and at least two intermediate layers, characterized by the fact that the intermediate layers contain a linear low-density polyethylene.

*Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

7. Multilayered polyolefin film according to Claim 1, characterized by the fact that it exhibits at least two intermediate layers, where the intermediate layers contain a linear low-density polyethylene.

8. Multilayered polyolefin film according to Claim 1, characterized by the fact that the core layer contains a copolymer mixture selected from the following groups:

a) from 10 to 100 % by weight of a linear low-density polyethylene, mixed with from 0 to 90 % by weight of an ethylene-propylene copolymer;

b) from 10 to 100 % by weight of a linear medium-density polyethylene, mixed with from 0 to 90 % by weight of an ethylene-propylene copolymer; /3

c) from 10 to 80 % by weight of a linear low-density polyethylene, mixed with from 20 to 90 % by weight of an ethylene-vinyl acetate copolymer;

d) from 10 to 80 % by weight of a linear medium-density polyethylene, mixed with from 20 to 90 % by weight of an ethylene-vinyl acetate copolymer;

e) from 10 to 80 % by weight of a linear low-density polyethylene, mixed with from 10 to 80 % by weight of an ethylene-vinyl acetate copolymer and from 10 to 80 % by weight of an ionomeric resin.

f) from 10 to 80 % by weight of a linear medium-density polyethylene, mixed with from 10 to 80 % by weight of an ethylene-vinyl acetate copolymer and from 10 to 80 % by weight of an ionomeric resin.

g) from 10 to 80 % by weight of a linear low-density polyethylene, mixed with from 20 to 90 % by weight of a polyethylene of low density;

h) from 10 to 80 % by weight of a linear medium-density polyethylene, mixed with from 30 to 90 % by weight of a low-density polyethylene.

9. Multilayered polyolefin film according to claim 1, characterized by the fact that it exhibits two outer layers with formulations from the following groups:

a) an ethylene-propylene copolymer;

/4

b) from 70 to 90 % by weight of an ethylene-propylene copolymer, mixed with from 10 to 30 % by weight of a propylene homopolymer;

c) from 70 to 90 % by weight of an ethylene-propylene copolymer, mixed with from 10 to 30 % by weight of a linear low-density polyethylene;

d) from 70 to 90 % by weight of an ethylene-propylene copolymer, mixed with from 10 to 30 % by weight of a linear medium-density polyethylene.

10. Multilayered polyolefin film according to Claim 1, characterized by the fact that it exhibits intermediate layers with formulations selected from the following groups:

a) from 10 to 100 % by weight of a linear low-density polyethylene, mixed with from 0 to 90 % by weight of an ethylene-propylene copolymer;

b) from 10 to 100 % by weight of a linear medium-density polyethylene, mixed with from 0 to 90 % by weight of an ethylene-propylene copolymer;

c) from 10 to 80 % by weight of a linear low-density polyethylene, mixed with from 20 to 90 % by weight of an ethylene-vinyl acetate copolymer;

d) from 10 to 80 % by weight of a linear medium-density, polyethylene, mixed with from 20 to 90 % by weight of an ethylene-vinyl acetate copolymer;

e) from 10 to 80 % by weight of a linear polyethylene of low density, mixed with from 10 to 80 % by weight of an ethylene-vinyl acetate copolymer and from 10 to 80 % by weight of an ionomeric resin; /5

f) from 10 to 80 % by weight of a linear polyethylene of medium density, mixed with from 10 to 80 % by weight of an ethylene-vinyl acetate copolymer and from 10 to 80 % by weight of an ionomeric resin;

g) from 10 to 80 % by weight of a linear polyethylene of low density, mixed with from 20 to 90 % by weight of a polyethylene having low density;

h) from a 10 to 80 % by weight of a linear medium-density polyethylene, mixed with from 20 to 90 % by weight of a polyethylene of low density;

i) an ethylene-vinyl acetate copolymer;

j) from 20 to 80 % by weight of a linear low-density polyethylene, mixed with from 20 to 80 % by weight of an ionomeric resin;

k) from 20 to 80 % by weight of a linear medium-density polyethylene, mixed with from 20 to 80 % by weight of an ionomeric resin.

Specification

/6

The invention concerns a heat-shrinkable, thermoplastic packaging film and, in particular, shrink-wrap films, in which linear polyethylene resins of low density or linear polyethylene resins having medium density are utilized as components of a core and/or intermediate layer in a multilayered film.

The object of the invention is constituted by new and advantageously shrinkable film compositions. A characteristic of a shrink-wrap film consists of the film's capacity to shrink when heat is applied at a certain temperature or, if shrinkage is not possible, to generate a shrinkage stress in the film.

The production of shrink-wrap films, which is known from the state of the art, can take place in very general terms by the extrusion of a resin-like material, heated to its flowing or melting point, by means of an extruding head, the film occurring as a tube or flat sheet. After quenching for the purpose of cooling, the extruded product is then heated again to its orientation-temperature range. The orientation-temperature range for a given film changes as a function of the various resin-like polymers and mixtures of the same, of which the film consists. In very general terms, the orientation-temperature range is however defined in such a way that it lies above the film's melting point.

The terms "oriented" or "orientation" are utilized in the /1 content of the present invention to describe the process and those products resulting from it, obtained by stretching and immediate cooling of a resin-like polymeric material that has been heated to its orientation-temperature range to change the molecular configuration of the material by physical orientation of the molecules and to improve the mechanical properties of the film, such as for example the shrinkage stress and the orientation-release stress (orientation-release tension). These two properties can be measured according to ASTM D 2838-69 (reconfirmed in 1975). If the stretching takes place in one direction, a uniaxial orientation will result. If the stretching takes place in two directions, the result will be a biaxial orientation. The term

orientation is used interchangeably with "heat-shrinking capability" within the context of the present invention, this term designating a material that has been stretched and fixed by cooling to its stretched dimensions. An oriented, i.e. a heat-shrinkable, material has a tendency to return to its original unstretched dimensions, when it is heated to a suitable temperature below its melting-temperature range.

In the case of the basic procedure for the production of the film discussed above, the film, thus extruded and quenched for the purpose of cooling, is again heated to its orientation-temperature range and oriented. The stretching serving for orientation can take place in many ways, such as, for example, by "inflated-bubble techniques" or "tenter-framing" (stretch framing). The terms are known to the specialist and designate orientation stages, in /8 which the material is stretched in the transverse direction (TD) or in the lengthwise or machine direction (MD). The film is cooled rapidly after stretching, in order to quench the oriented molecular configuration and fix or block it in this manner.

After the blocking of the oriented molecular configuration, the film can be stored in the form of rolls and utilized for the taut packaging or a multitude of articles. For that purpose, the product to be packaged is first wrapped in the heat-shrinkable material, which takes place by heat-sealing the shrink-wrap film, if necessary, to itself. The wrapped product is then exposed to

elevated temperatures by, for example, passing it through a hot-air or hot-water tunnel. This causes the film to shrink onto the product and yields a taut package, which lies tightly on the contours of the product.

The above general description of film production is obviously not complete, because this procedure is well known the specialist. Let reference therefore be made, for example, to the US-PSs 4,274,900; 4,229,241; 4,194,039; 4,188,443; 4,048,428; 3,821,182 and 3,022,543, whose disclosures should thus be expressly included.

Many variations of the process described in general above are available to the specialist as a function of the intended application and desired properties of the film. For example, the molecules of the film can be cross-linked during processing, in order to improve the resistance of the films to damage and other properties. Cross-linking and the process of cross-linking are generally known. Cross-linking can thus take place by irradiation of the film or, alternatively, by chemical means employing peroxides. Another possible process variant is the use of a fine spray-mist of a silicone spray on the inner side of the freshly extruded material to improve the suitability of the material for further processing. /2

The polyolefin group and, in particular, the polyolefin group of the shrink-wrap films, yields a further range of physical and performance properties, such as shrinking force (the force exerted

by a film during shrinking per surface unit of its cross section), the degree of free shrinkage (the reduction of the linear dimension in a certain direction, which the material undergoes when exposed in the unhindered state to elevated temperatures, the tensile strength (the greatest force that can be applied to the film before it begins to tear apart), the sealability, shrinkage-temperature curve (the relationship between shrinkage and temperature), the beginning of tearing and tear resistance (the force at which the film begins to tear and continues to tear), optical properties (luster, turbidity and transparency of the material) and dimensional stability (the film's ability to retain its original dimensions under various types of storage conditions). Film properties play an important role during the selection of a specific film, and films differ from one another relative to /10 each packaging process and each package. It is necessary to give consideration to the size, the weight, the shape and the hardness of the product as well as the number of product components. Furthermore, it is necessary to give consideration to other packaging materials that can be used together with the film and the type of packaging devices available.

In view of the many physical properties of polyethylene films indicated above and in view of the numerous applications with which these films have already been associated and for which they could yet be used in the future, it can be immediately understood that

the need for a continual improvement of any or all of those physical properties describe above is great and continues to exist.

Correspondingly, the invention addresses the problem of providing a heat-shrinkable polyolefin film that represents an improvement over the known films. In particular, the invention is to provide a film with improved shrinkage stress, improved optical properties, a broad range of shrinkage temperature, improved sealability, improved resistance to the propagation of tearing and improved mechanical workability. Finally, the invention is to provide an improved polyethylene shrink-wrap film, in which either a linear polyethylene of low density or a linear polyethylene of medium density is employed as a component of a core and/or intermediate layer. These and further goals are achieved by the polyolefin shrink-wrap film according to the invention.

The object of the invention is correspondingly constituted /11 by multilayered polyolefin films of that type characterized in the patent claims.

When not specially indicated and defined or restricted, the terms "polymer" or "polymeric resin" means, within the context of the present invention, homopolymers, copolymers, terpolymers, block- and graft-polymers, statistical and alternating polymers.

The term "melt flow" or "melt-flow index" designates the quantity of a thermoplastic resin in grams, which can be forced through a certain aperture under a certain pressure and at a

certain temperature within 10 minutes, as described in ASTM D 1238.

The term "core" or "core layer" means a layer in a multilayered film, which is enclosed on both sides by additional layers.

The term "outer layer" indicates an outer layer (i.e., a surface layer) of a multilayered film.

The term "intermediate layers" signifies a layer of a multilayered film, which is neither a core layer nor an outer layer.

The term "low-density polyethylene" (LDPE) refers to homopolymers of ethylene with a density of from 0.910 to 0.925.

The term "linear low-density polyethylene" (LLDPE) concerns a copolymer of ethylene and 8 % or less of butene, octene or 12 hexene with a density of from 0.910 to 0.925, where the molecules have long chains with few or no branches or cross-linked structures.

The designation "linear medium-density polyethylene" (LMDPE) concerns a copolymer of ethylene and less than 8 % of butene, octene or hexene, with a density of from 0.926 to 0.940, in which the molecules have long chains with few or no branches or cross-linked structures.

The term "ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) concerns a copolymer of ethylene and vinyl acetate monomers, in which those units derived from ethylene are present in preponderant amounts and

those units derived from vinyl acetate in subordinate quantities.

The term "ethylene-propylene copolymer" (EPC) refers to a copolymer of ethylene and propylene monomers, in which those units derived from propylene are present in preponderant amounts and those units derived from ethylene in subordinate quantities.

The designation "propylene homopolymer" (PP) concerns a thermoplastic resin with a density of approximately 0.90, which is produced by polymerization in the known manner of propylene with suitable catalysts.

It was found that a flexible, heat-shrinkable, thermoplastic packaging film with an advantageous combination of physical properties, such as shrinkage stress, optical properties, cutting /13 quality, heat-sealability, shrinkage-temperature range and tear strength, was created by the invented multilayered, flexible, thermoplastic packaging film. This multilayered film possesses a core layer that contains a linear polyethylene resin of low density. The linear polyethylene resin of low density can be replaced by a linear polyethylene resin of medium density. A preferred execution variant with three layers also comprises, in addition to the core layer, two outer layers respectively containing a mixture of a propylene homopolymer and an ethylene-propylene copolymer. The multilayered is preferably an oriented film, so that it will be heat-shrinkable in at least one direction.

The multilayered film can be combined with other polymeric materials for certain applications. For example, relatively thin layers can be added to one or both sides of the preferred three-layered basic structure, to improve sealing strength or reduce the permeability to gas and moisture.

A further execution variant of the invention concerns a five-layered film structure. A preferred five-layered structure comprises the same core and outer layers as the three-layered structure described above and exhibits in addition two intermediate layers, which contain respectively a mixture of an ethylene-vinyl acetate copolymer and either an ionomeric resin or a linear polyethylene having low density. The low-density polyethylene of the intermediate layer can be replaced by a linear polyethylene with medium density.

The invention shall be explained in detail below with the aid /14 of the drawings. Appearing in the drawings are:

Figure 1 a cross section through a preferred three-layered structure; and

Figure 2 a cross section through a preferred five-layered structure.

From Fig. 1, which shows a cross section through a preferred three-layered structure, it is apparent that this execution variant exhibits a core layer 2 and outer layers 1 and 3. The preferred thickness ratio of the three layers, 1/3/1, is shown in Fig. 1. A

preferred core layer, component 2, is a linear polyethylene polymer having low density. It is however assumed that linear polyethylene polymers of medium density can be utilized as the core-layer component, without any significant change taking place in the properties of the finished film product. The core layer 2 contains linear low-density polyethylene (alternatively, linear medium-density polyethylene), or the core layer 2 can contain a copolymeric mixture of linear polyethylene with low density (alternatively, linear polyethylene having medium density) with either (a) an ethylene-propylene copolymer or (b) an ethylene-vinyl acetate copolymer or (c) an ethylene-vinyl acetate copolymer mixed with an ionomeric resin or (d) polyethylene having low density. Accordingly, the various mixing formulations for the core layer 2 per the invention can be selected from the following groups:

- (1) from 10 to 100 % of LLDPE, mixed with from 0 to 90 % of EPC, /15
or
- (2) from 10 to 100 % of LMDPE, mixed with from 0 to 90 % of EPC,
or
- (3) from 10 to 80 % of LLDPE, mixed with from 20 to 90 % of EVA,
or
- (4) from 10 to 80 % of LMDPE, mixed with from 20 to 90 % of EVA,
or
- (5) from 10 to 80 % of LLDPE, mixed with from 10 to 80 % of EVA
and from 10 to 80 % of ionomeric resin, or

- (6) from 10 to 80 % of LMDPE, mixed with from 10 to 80 % of EVA and from 10 to 80 % of ionomeric resin, or
- (7) from 10 to 80 % of LLDPE, mixed with from 20 to 90 % of LDPE, or
- (8) from 10 to 80 % of LMDPE, mixed with from 20 to 90 % of LDPE.

LLDPE is used as the abbreviation for the linear low-density polyethylene defined above. LMDPE is employed as the abbreviation for the above-defined linear medium-density polyethylene. EVA is used as the abbreviation for the above-defined ethylene-vinyl acetate copolymer. The term ionomeric resin is employed to describe the ionomeric resins in general. One of the most remarkable ionomeric resins is marketed by DuPont under the name Surlyn.

It was determined that an especially preferred core-layer formulation consists essentially of linear polyethylene having low density. This material can be obtained from the Dow Chemical Company under the name Dowlex 2045.

The formulations for the outer layers 1 and 3 in Fig. 1 /16
can be selected from the following groups:

- (1) EPC, or
- (2) from 70 to 90 % of EPC, mixed with from 10 to 30 % of PP, or
- (3) from 70 to 90 % of EPC, mixed with from 10 to 30 % of LLDPE, or

(4) from 70 to 90 % of EPC, mixed with from 10 to 30 % of LMDPE.

All abbreviations have the same meaning indicated above in conjunction with the core-layer formulations. In addition to that, PP is the abbreviation for a propylene homopolymer, as defined above. Studies have shown that an especially preferred outer-layer formulation consists essentially of a mixture of 20 % of PP and 80 % of EPC.

The propylene homopolymer can be obtained from the Herculex Chemical Company under the designation PD064. The ethylene-propylene copolymer can be obtained from the Soltex Chemical Company under the designation 42X01 or, alternatively, from the Solvay Chemical Company under the designation KS400.

All percentage data in the specification and the claims are percentages by weight.

All densities in the specification and in the claims are given in g/cm³.

A preferred execution variant of the invention consists of a core layer consisting essentially of linear low-density polyethylene, and outer layers consisting essentially of a mixture of 20 % of a propylene homopolymer with 80 % of an ethylene-propylene copolymer. /17

Even though the above-described three-layered formulations are essentially preferred over structures with more than three layers for reasons having to do with manufacturing cost, various five-

layered formulations have also been produced according to the invention, which are just as satisfactory from the standpoint of physical properties. The costs for the production of a five-layered film are however essentially higher than those for the manufacture of a three-layered film.

Figure 2, which is a cross section of a preferred five-layered film, demonstrates the preferred layer-thickness ratio of 2/2/1/2/2. The core layer 6 can contain each core-layer formulation described in conjunction with the core layer 2 of the three-layered execution variant. In addition to that, the core layer can consist essentially of either (1) an ethylene-propylene copolymer (EPC) or (2) an ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA).

The outer layers 4 and 8 of the five-layered execution variant can contain each of the outer-layer formulations described above in conjunction with the outer layers 1 and 3 or the three-layered execution form according to Fig. 1.

The five-layered execution variant according to Fig. 2 exhibits, in addition, intermediate layers 5 and 7. These intermediate layers can contain each of those formulations described above in conjunction with the core layer 2 of the three-layered execution form. In addition to that, the formulation of the intermediate layers 5 and 7 can be selected from the additional groups:

- (1) EVA, or
- (2) from 20 to 80 % of LLDPE, mixed with from 20 to 80 % of ionomeric resin, or
- (3) from 20 to 80 % of LMDPE, mixed with from 20 to 80 % of ionomeric resin.

The studies conducted have shown that a preferred five-layered structure exhibits outer layers 4 and 8 consisting essentially of an ethylene-propylene copolymer (EPC), intermediate layers 5 and 7 consisting essentially of a mixture consisting essentially of a mixture containing 90 % of ethylene-vinyl acetate copolymer with 10 % of ionomeric resin, and a core layer 6 that consists essentially of a linear low-density polyethylene. The EPC can be obtained from the Soltex Chemical Company under the designation 42X01. The EVA is available from the DuPont Chemical Company under the designation 3137. The ionomeric resin is obtainable from the DuPont Chemical Company under the designation 1601. The LLDPE is marketed by the Dow Chemical Company under the name Dowlex 2045.

For the specialist it is clear that all the above weight percentages can be submitted to small changes. In addition to that, these percentage figures can vary slightly, if additives, such as the above-described silicone mist or lubricant and antiblocking agents, are used. A preferred antiblocking agent is silicon dioxide, which is marketed by Johns Manville under the name White Mist. Preferred lubricants are erucamide (available

/19

from the Humko Chemical Company under the name Kemamide E) and stearamide (available from the Humko Chemical Company under the name Kemamide S) and N,N'-dioleoyl ethylenediamine (available from the Glyco Chemical Company under the name Acrawax C). A preferred silicone spray is a liquid polyorganosiloxane produced by General Electric under the name General Electric SF18 polydimethylsiloxane.

The general ranges for the application of these additives are the following:

- | | |
|---------------------|-------------------------------|
| (1) Silicon dioxide | 250 - 3,000 ppm |
| (2) Acrawax C | 200 - 4,000 ppm |
| (3) Erucamide | 200 - 5,000 ppm |
| (4) Stearamide | 200 - 5,000 ppm |
| (5) Silicone spray | 5 mg/m ² and more. |

The expression "consisting essentially of" in the description and the claims should not be understood to exclude small percentage deviations or additives or auxiliary agents of this type.

Supplementary layers and/or small quantities of additives of those types described above can be added both in the case of the invented three-layered and that of the five-layered structure. Care must however be taken thereby to ensure that the desired shrinkage stress, shrinkage properties, optical properties and other characteristics of the invented multilayered film are not /20 negatively affected.

The basic steps in the preferred process for the production of the invented multilayered polyethylene film (low-density or medium-density polyethylene) consist of mixing the polymers for the various layers, the coextrusion of the layers to form the multilayered film and the stretching of the film for the biaxial orientation. These steps and auxiliary desired steps are explained in detail in the paragraphs that follow.

The process begins with the mixing of the raw materials (i.e., the polymeric resins) in the desired proportions and quantities, as indicated above. The resins are usually delivered by the supplier in the form of pellets and can be mixed in the conventional manner with a number of known mixing devices. The additives and/or auxiliary agents to be used can also be added during mixing.

The mixed resins and the employed additives and/or auxiliary agents are then fed into the charging hopper of the extruder that supplies the spraying nozzles. At least 3 extruders will be required for the three-layered film, if each layer is to have a different composition. Two extruders are filled with the materials for the inner and outer layers and the other extruder with the linear polyethylene material of low or medium density serving for the core layer. If desired, additional extruders can be used. The materials are preferably coextruded as a tube with a diameter that will depend upon the stretching ratio and the desired final /21 diameter. This coextruded tube is relatively thick and is called a

"tape". Circular spraying nozzles are known and can be obtained from number of manufacturers. In addition to coextrusion in the form of tubes, slot spraying nozzles can also be used to coextrude the material in planar form. Known single- or multiple-layer coating procedures can, if desired, also be employed.

A further possible processing step consists of irradiating the tape or unexpanded tube or unexpanded sheet by bombarding it with high-energy electrons from an accelerator in order to cross-link the materials or the tape. Cross-linking considerably increases the structural strength of the film or the force that can be used to stretch the film before it tears, whenever the film materials are predominantly ethylene, such as polyethylene or ethylene-vinyl acetate. The irradiation also improves the optical properties of the film and alters the properties of the film at relatively high temperatures. If an irradiation step is carried out, a preferred dose of radiation will lie in the range of from 0.5 MR to 12.0 MR. MR is the abbreviation for megarad. One megarad equals 1×10^6 rads, a rad being that quantity of ionizing radiation, which leads to the absorption of 100 ergs of energy per gram of exposed material, independently of the source or radiation. In a few cases, it can be desirable to stretch the multilayered film first and then to irradiate it or, if a sequential coating is carried out, one layer or a group of layers can be irradiated and then one or more additional layers added before the following stretching /22

and orientation step.

As indicated above, an optional additional processing step consists of the application of a fine silicone spray to the inner side of the freshly extruded tape.

After coextrusion, quenching for the purpose of cooling and, possibly, irradiation, the extruded tape is again heated and inflated continuously by internal air pressure to form a bubble. As a result, the narrow tape with thick walls is converted into a wide sheet with thin walls of the desired thickness. This process is frequently termed the "trapped-bubble technique" for orientation or as "racking" (stretching). After racking, the bubble is allowed to collapse, and the film is wound onto rolls as semifinished material, so-called "mill rolls". The racking process orients the film by stretching it in the transverse direction and, to a certain extent, also in the lengthwise direction, in order to reorient the molecules and in this way to impart shrinking capability to the film and modify the physical properties of the film. Additional stretching can be applied in the lengthwise or machine direction by driving the deaeration rollers, which support the collapse of the inflated bubble, at higher speed than those rollers serving for the transport of the reheated tape in the racking or bubble zone.

The following examples serve for the further explanation and clarification of the invention.

A five-layered structure with an approximate layer-thickness ratio of 2/2/1/2/2 was extruded by charging four extruders. Extruder no. 1, which supplied the spraying nozzles for both intermediate layers, was loaded with a mixture containing 90 % of ethylene-vinyl acetate copolymer (12 % of vinyl acetate) (Alathon 3137 (melting index: 0.5)) and 10 % of ionomeric resin (Surlyn 1601 (density: 0.940, melting index: 1.4)). The mixture contained, moreover, 1,100 ppm of erucamide (Kemamide E) and 1,100 ppm of stearamide (Kemamide S). Extruder no. 2, which fed the spraying nozzle for the core layer, was charged with 100 % of linear low-density polyethylene (Dowlex 2045 (density: 0.920, melting index: 1.0)). Extruders no. 3 and 4 fed, respectively, a spraying nozzle for an outer layer, and both were charged with 100 % of ethylene-propylene copolymer (3.5 % ethylene) (Soltex 42X01, melt-flow: 4.5), mixed with 1,100 ppm of erucamide (Kemamide E), 1,100 ppm of stearamide (Kemamide S) and 1,100 ppm of silicon dioxide (White Mist).

Extruder no. 1 was held at a temperature in the range of from 199 to 219 °C. Extruder no. 2 was held at a temperature in the range of from 210 to 243 °C. Extruder no. 3 was maintained at a temperature in the range of from 177 to 188 °C, extruder no. 4 was held at a temperature in the range of from 174 to 185 °C. The circular spraying nozzle was maintained at a temperature in the

range of from 199 to 224 °C.

After extrusion of the layers through the circular spraying-head orifice with a diameter of 25.4 cm, the tubular extruded product, which possessed a tape thickness of approximately 381 μm and a tube width of approximately 24.5 cm, was quenched for /24 cooling by guiding it through a cold-water bath at the rate of 11.3 m/minute. The tube was then reheated for the purpose of orientation by passing it through a heating zone or an oven at the rate of 11.6 m/minute. The oven was heated by horizontal, vertical and steam-heating elements. In this example, the horizontal heating element was held at 93.3 °C. The vertical heating elements were maintained at a temperature of 149 °C, and the steam element supplying heat, in which steam as passed through pipes or containers inside the oven, was charged with steam at a pressure of 0.14 kg/cm².

After the described heating, the tubular extruded product was inflated and stretched in the transverse direction in a ratio of approximately 4.8 : 1 and in the lengthwise direction and in the lengthwise direction in a ratio of approximately 4.3 : 1. Following that, the film was cooled by water quenching to set the oriented structure. The thickness of the finished film amounted to approximately 19 μm .

The experimental data obtained for this film formulation are presented in Table I, which follows these examples.

Example 2

A five-layered structure with an approximate layer-thickness ratio of 2/2/1/2/2 was extruded by charging four extruders. Extruder no. 1, which supplied the spraying nozzles for both intermediate layers, was loaded with a mixture containing 50 % of ethylene-vinyl acetate copolymer (12 % of vinyl acetate) (Alathon 3137 (melting index: 0.5)) and 50 % of linear low-density polyethylene (Dowlex 2045 (density: 0.920, melting index: 1.0) and 1,100 ppm of erucamide (Kemamide E). Extruder no. 2, which fed the spraying nozzle for the core layer, was charged with 100 % of linear low-density polyethylene (Dowlex 2045 (density: 0.920, melting index: 1.0)). Extruders no. 3 and 4 fed, respectively, a spraying nozzle for an outer layer, and both were charged with 100 % of ethylene-propylene copolymer (2.7 % ethylene) (ARCO K-193, melt-flow: 2.3), including 1,100 ppm of erucamide (Kemamide E), 1,100 ppm of stearamide (Kemamide S) and 1,100 ppm of silicon dioxide (White Mist). /25

Extruder no. 1 was held at a temperature in the range of from 207 to 213 °C. Extruder no. 2 was held at a temperature in the range of from 204 to 246 °C. Extruder no. 3 was maintained at a temperature in the range of from 180 to 224 °C, while extruder no. 4 was held at a temperature in the range of from 180 to 210 °C. The circular spraying nozzle was maintained at a temperature in the range of from 199 to 219 °C.

After extrusion of the layers through the circular spraying-head orifice with a diameter of 25.4 cm, the tubular extruded product, with an approximate tape width of 22.2 cm and a thickness of approximately 431.8 μm , was quenched for cooling by guiding it through a cold-water bath at the rate of 11.7 m/minute. The tubular extruded product was then reheated for the purpose of orientation by passing it through a heating zone or an oven at the rate of approximately 11.4 m/minute. The oven was heated by horizontal, vertical and steam-heating elements. In this example, the horizontal heating element was held at a temperature of 100 °C. The vertical heating elements were maintained at a temperature of 173 °C, and the steam element supplying heat, in which steam /26 as passed through pipes or containers inside the oven, was charged with steam at a pressure of 0.49 kg/cm².

After heating, the tubular extruded product was inflated and stretched in the transverse direction in a ratio of approximately 4.8 : 1 and in the lengthwise direction and in the lengthwise direction in a ratio of approximately 4.5 : 1. Following that, the film was cooled to block the oriented molecular structure by quenching. The thickness of the finished film amounted to approximately 19 μm .

The experimental data obtained for this film formulation are presented in Table I.

Example 3

A three-layered structure with an approximate layer-thickness ratio of 1/3/1 was extruded by charging four extruders. Extruders no. 1 and 2, which supplied the spraying-head orifice for the core layer, were loaded with 100 % of linear low-density polyethylene (Dowlex 2045 (density: 0.920, melting index: 1.0)) together with 3,300 ppm of erucamide (Kemamide E). Extruders no. 3 and 4 respectively supplied a spraying-head orifice for an outer layer and were both loaded with a mixture containing 80 % of ethylene-propylene copolymer (3.5 % of ethylene) (Soltex 42X01 (melt-flow: 4.5)) and 20 % of propylene homopolymer (Herculex PD 064 (density: 0.906, melt flow: 3.5)) together with 3,300 ppm of erucamide (Kemamide E) and 1,100 ppm of silicon dioxide (White Mist) and 1,650 ppm of Acrawax C.

The temperature of extruder no. 1 was held in the range of /27 from 202 to 252 °C. Extruder no. 2 was maintained at a temperature in the range of from 219 to 243 °C. Extruder no. 3 was maintained at a temperature of from 188 to 191 °C. Extruder no. 4 was held likewise at a temperature of from 188 to 191 °C. The circular spraying nozzle was held at a temperature of 196 °C. The actual temperature ranges at which the extruders and spraying nozzles held, were not recorded in this example.

After extrusion of the layers through the circular spraying-head orifice with a diameter of 25.4 cm, the tubular extruded

product was quenched for cooling by guiding it through a cold-water bath at the rate of 11.85 m/minute. Following extrusion of the tape, a fine silicone-spray mist was applied to the inner side of the extruded tube in the amount of from 50 to 70 mg/m². The tubular extruded product was then reheated for the purpose of orientation by passing it through a heating zone or an oven at the rate of approximately 11.3 m/minute. The oven was heated by horizontal, vertical and steam-heating elements. In this example, the horizontal heating element was held at a temperature of 93.4 °C. The vertical heating elements were maintained at a temperature of 152 °C, while the steam element supplying heat, in which steam as passed through pipes or containers inside the oven, was charged with steam at a pressure of 0.25 kg/cm².

After reheating, the tubular extruded product was inflated and stretched in the transverse direction in a ratio of approximately 4.8 : 1 and in the lengthwise direction and in the lengthwise direction in a ratio of approximately 4.5 : 1. Following that, /28 the film was cooled to block the oriented structure. The thickness of the finished film was approximately 19 µm.

The experimental data obtained for this film are presented in Table I.

Table I

/29

Example Layer thickness ratio	I 2/2/1/2/2	II 2/2/1/2/2	III 1/3/1
Tensile strength x 100 (kg/cm ²) ¹ MD TD	6.83 7.77	8.8 7.39	8.76 9.19
Elongation (%) ² MD TD	86 65	98 107	113 102
Modulus x 1,000 (kg/cm ²) ³ MD TD	6.35 7.19	6.91 6.99	6.79 6.87
Tear propagation (g) ⁴ MD TD	4.10 4.01	4.33 5.53	9.60 9.83
Tear strength (kg) ⁵ MD TD	0.318 0.408	0.277 0.377	0.272 0.304
Shrinkage properties at 93 °C Free shrinkage (%) ⁶ MD TD	16 18	14 20	12 17
Shrinkage stress (kg/cm ²) ⁷ MD TD	16.8 23.0	21.3 32.1	20.2 35.8
at 126.7 °C Free shrinkage (%) ⁶ MD TD	52 57	49 57	48 54
Shrinkage stress (kg/cm ²) ⁷ MD TD	15.5 25.7	24.3 29.6	30.5 37.8
at 138 °C Free shrinkage (%) ⁶ MD TD	71 67	66 68	62 64
Shrinkage stress (kg/cm ²) ⁷ MD TD	16.7 21.3	24.5 25.5	30.4 41.0
Optical properties ⁸ Turbidity (%) Luster (45°) Total translucence	2.5 94 92.5	2.1 88 92.2	2.0 88 92.2

- ¹ ASTM D 882
- ² ASTM D 882
- ³ ASTM D 882
- ⁴ ASTM D 1938
- ⁵ ASTM D 1004
- ⁶ ASTM D 2732
- ⁷ ASTM D 2838
- ⁸ ASTM D 1003

All the values presented in Table I are average values obtained according to the indicated ASTM standards.

31-

Nummer:
Int. Cl.³:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

3305198
B29D 9/00
16. Februar 1983
1. September 1983

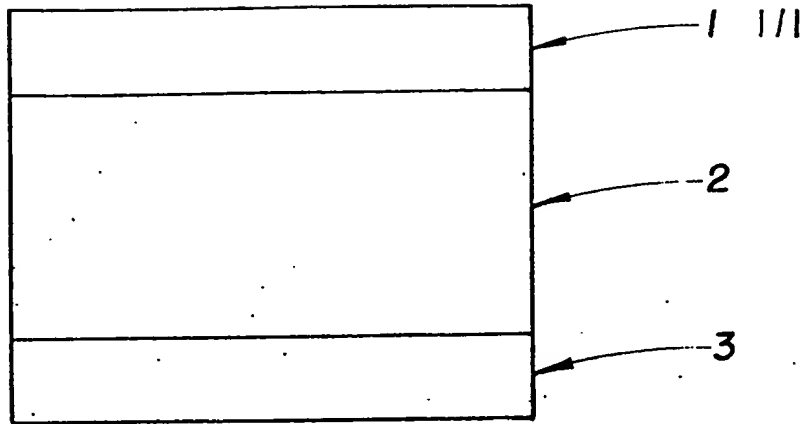


FIG. 1

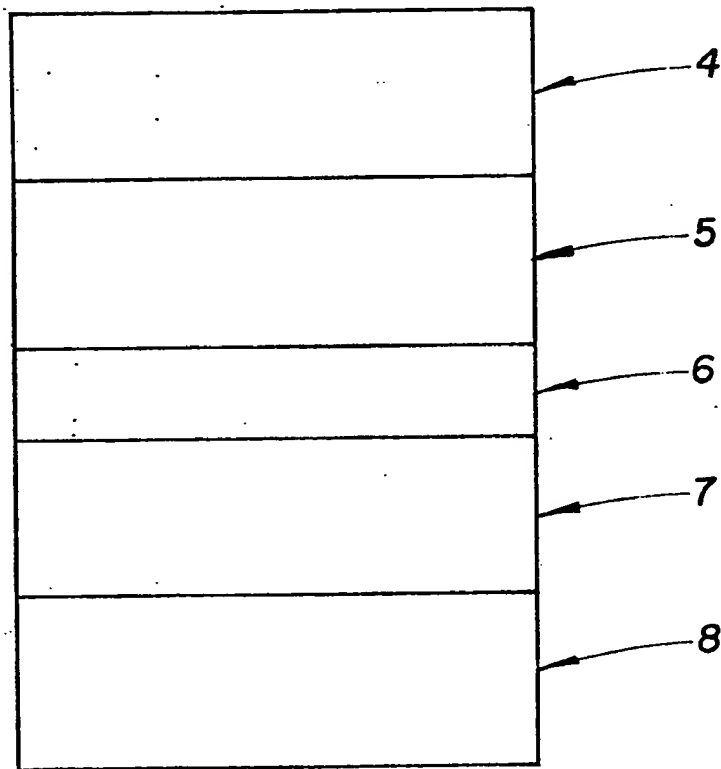


FIG. 2



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 33 05 198.4
㉔ Anmeldetag: 16. 2. 83
㉕ Offenlegungstag: 1. 9. 83

DE 3305198 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
19.02.82 US 350459

㉚ Anmelder:
W.R. Grace & Co., 10036 New York, N.Y., US

㉛ Vertreter:
Frhr. von Uexküll, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Graf zu
Stolberg-Wernigerode, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A., Dipl.-Ing.; von
Kameke, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Schulmeyer, K.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 2000 Hamburg

㉚ Erfinder:
Mueller, Walter Berndt, 29687 Taylors, S.C., US

Behördensignatur

⑤4 Mehrschichtige Polyolefinfolie

Eine mehrschichtige thermoplastische Folie mit verbesserten physikalischen Eigenschaften wird erhalten durch Verwendung eines linearen Polyethylens niederer Dichte oder eines linearen Polyethylens mittlerer Dichte als Kern- und/oder Zwischenschichtbestandteil. (33 05 198)

PTO 2002-1782

S.T.I.C. Translations Branch

DE 3305198 A1

BESELERSTRASSE 4
D 2000 HAMBURG 52

DR J.D. FRHR von UEXKÜLL
DR ULRICH GRAF STOLBERG
DIPL. ING. JURGEN SUCHANTKE
DIPL. ING. ARNULF HUBER
DR ALLARD von KAMEKE
DR KARL HEINZ SCHULMEYER

W.R. Grace & Co.
1114 Avenue of the Americas
New York, N.Y. 10036

(Prio. 19. Febr. 1982

US 350 459 -
19313/KA/wo)

Februar 1983

V.St.A.

Mehrschichtige Polyolefinfolie

Patentansprüche

1. Mehrschichtige Polyolefinfolie gekennzeichnet durch eine Kernschicht, die ein lineares Polyethylen niedriger Dichte enthält.
2. Mehrschichtige Polyolefinfolie gekennzeichnet durch eine Kernschicht, die im wesentlichen aus einem linearen Polyethylen niedriger Dichte besteht.
3. Mehrschichtige Polyolefinfolie gekennzeichnet durch eine Kernschicht, die im wesentlichen aus linearem Polyethylen niedriger Dichte besteht und zwei Außenschichten, die im wesentlichen aus einer Mischung

von 80 Gew.% eines Ethylen-Propylen-Copolymeren
und 20 Gew.% eines Propylen-Homopolymeren bestehen.

- 5 4. Mehrschichtige Polyolefinfolie gekennzeichnet durch
eine Kernschicht, die im wesentlichen aus einem
linearen Polyethylen niederer Dichte besteht, zwei
Zwischenschichten, die im wesentlichen aus einer
Mischung von 90 Gew.% Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
und 10 Gew.% eines Ionomerharzes bestehen, und
10 zwei Außenschichten, die im wesentlichen aus einem
Ethylen-Propylen-Copolymer bestehen.
- 15 5. Mehrschichtige Polyolefinfolie gekennzeichnet durch
eine Kernschicht, die im wesentlichen aus einem
linearen Polyethylen mittlerer Dichte besteht.
- 20 6. Mehrschichtige Polyolefinfolie mit einer Kernschicht
und mindestens zwei Zwischenschichten, dadurch
gekennzeichnet, daß die Zwischenschichten ein li-
neares Polyethylen niederer Dichte enthalten.
- 25 7. Mehrschichtige Polyolefinfolie nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens zwei
Zwischenschichten aufweist, wobei die Zwischen-
schichten ein lineares Polyethylen niederer Dichte
enthalten.
- 30 8. Mehrschichtige Polyolefinfolie nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die Kernschicht eine
copolymere Mischung ausgewählt aus den folgenden
Gruppen enthält:
a) 10 bis 100 Gew.% eines linearen Polyethylens
niederer Dichte gemischt mit 0 bis 90 Gew.%
35 eines Ethylen-Propylen-Copolymeren;

- b) 10 bis 100 Gew.% eines linearen Polyethylens mittlerer Dichte gemischt mit 0 bis 90 Gew.% eines Ethylen-Propylen-Copolymeren;
- 5 c) 10 bis 80 Gew.% eines linearen Polyethylens niederer Dichte gemischt mit 20 bis 90 Gew.% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren;
- 10 d) 10 bis 80 Gew.% eines linearen Polyethylens mittlerer Dichte gemischt mit 20 bis 90 Gew.% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren;
- 15 e) 10 bis 80 Gew.% eines linearen Polyethylens niederer Dichte gemischt mit 10 bis 80 Gew.% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und 10 bis 80 Gew.% eines Ionomerharzes;
- 20 f) 10 bis 80 Gew.% eines linearen Polyethylens mittlerer Dichte gemischt mit 10 bis 80 Gew.% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und 10 bis 80 Gew.% eines Ionomerharzes;
- 25 g) 10 bis 80 Gew.% eines linearen Polyethylens niederer Dichte gemischt mit 20 bis 90 Gew.% eines Polyethylens niederer Dichte;
- 30 h) 10 bis 80 Gew.% eines linearen Polyethylens mittlerer Dichte gemischt mit 20 bis 90 Gew.% eines Polyethylens niederer Dichte.
- 35 9. Mehrschichtige Polyolefinfolien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zwei Außenschichten mit Formulierungen aus den folgenden Gruppen aufweist:

- a) ein Ethylen-Propylen-Copolymer;
- b) 70 bis 90 Gew.% eines Ethylen-Propylen-Copolymeren gemischt mit 10 bis 30 Gew.% eines Propylen-Homopolymeren;
- 5
- c) 70 bis 90 Gew.% eines Ethylen-Propylen-Copolymeren gemischt mit 10 bis 30 Gew.% eines linearen Polyethylens niederer Dichte;
- 10
- d) 70 bis 90 Gew.% eines Ethylen-Propylen-Copolymeren gemischt mit 10 bis 30 Gew.% eines linearen Polyethylens mittlerer Dichte.
- 15
10. Mehrschichtige Polyolefinfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Zwischenschichten mit Formulierungen ausgewählt aus den folgenden Gruppen aufweist:
- 20
- a) 10 bis 100 Gew.% eines linearen Polyethylens niederer Dichte gemischt mit 0 bis 90 Gew.% eines Ethylen-Propylen-Copolymeren;
- b) 10 bis 100 Gew.% eines linearen Polyethylens mittlerer Dichte gemischt mit 0 bis 90 Gew.% eines Ethylen-Propylen-Copolymeren;
- 25
- c) 10 bis 80 Gew.% eines linearen Polyethylens niederer Dichte gemischt mit 20 bis 90 Gew.% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren;
- 30
- d) 10 bis 80 Gew.% eines linearen Polyethylens mittlerer Dichte gemischt mit 20 bis 90 Gew.% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren;
- 35

- e) 10 bis 80 Gew.% eines linearen Polyethylens
niederer Dichte gemischt mit 10 bis 80 Gew.%
eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und 10
bis 80 Gew.% eines Ionomerharzes;
- 5 f) 10 bis 80 Gew.% eines linearen Polyethylens
mittlerer Dichte gemischt mit 10 bis 80 Gew.%
eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und 10
bis 80 Gew.% eines Ionomerharzes;
- 10 g) 10 bis 80 Gew.% eines linearen Polyethylens
niederer Dichte gemischt mit 20 bis 90 Gew.%
eines Polyethylens niederer Dichte;
- 15 h) 10 bis 80 Gew.% eines linearen Polyethylens
mittlerer Dichte gemischt mit 20 bis 90 Gew.%
eines Polyethylens niederer Dichte;
- i) ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer;
- 20 j) 20 bis 80 Gew.% eines linearen Polyethylens
niederer Dichte gemischt mit 20 bis 80 Gew.%
eines Ionomerharzes;
- 25 k) 20 bis 80 Gew.% eines linearen Polyethylens
mittlerer Dichte gemischt mit 20 bis 80 Gew.%
eines Ionomerharzes.

30

35

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wärmeschrumpfbare, thermoplastische Verpackungsfolien und insbesondere Schrumpffolien, in
10 denen lineare Polyethylenharze niederer Dichte oder lineare Polyethylenharze mittlerer Dichte als Bestandteil einer Kern- und/oder Zwischenschicht in einer Mehrschichtfolie verwendet werden.

15 Gegenstand der Erfindung sind neue und vorteilhafte schrumpfbare Folienzusammensetzungen. Ein Merkmal einer Schrumpffolie besteht in der Fähigkeit der Folie, bei Einwirkung einer bestimmten Temperatur zu schrumpfen oder falls eine Schrumpfung nicht möglich ist, in der
20 Folie eine Schrumpfspannung zu erzeugen.

Die Herstellung von Schrumpffolien, die aus dem Stand der Technik bekannt ist, kann ganz allgemein durch Extrudieren mittels eines Extrudierkopfes eines auf seinen
25 Fließ- oder Schmelzpunkt erhitzten, harzartigen Materials erfolgen, wobei die Folie als Schlauch oder Planfolie anfällt. Im Anschluß an eine Abschreckung zwecks Abkühlung wird das Extrudat dann wieder auf seinen Orientierungstemperaturbereich erwärmt. Der Orientierungstemperaturbereich für eine bestimmte Folie ändert sich
30 in Abhängigkeit von den verschiedenen harzartigen Polymeren und Mischungen derselben, aus denen die Folie besteht. Ganz allgemein kann der Orientierungstemperaturbereich jedoch so definiert werden, daß er über Raumtemperatur und unter dem Schmelzpunkt der Folie liegt.
35

Die Bezeichnungen "orientiert" oder "Orientierung" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet, um das Verfahren und die daraus resultierenden Produkteigenschaften zu beschreiben, die durch Strecken und sofortiges Kühlen eines harzartigen polymeren Materials erhalten werden, das auf seinen Orientierungstemperaturbereich erhitzt worden ist, um die molekulare Konfiguration des Materials durch physikalische Ausrichtung der Moleküle zu verändern, um die mechanischen Eigenschaften der Folie, wie beispielsweise die Schrumpfspannung und die Orientierungsauslösungsspannung (Orientation release stress) zu verbessern. Diese beiden Eigenschaften können gemäß ASTM D 2838-69 (erneut bestätigt 1975) gemessen werden. Wenn die Streckung in einer Richtung erfolgt, resultiert eine uniaxiale Orientierung. Wenn die Streckung in zwei Richtungen erfolgt, resultiert eine biaxiale Orientierung. Orientierung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung austauschbar mit "Wärmeschrumpfbarkeit" verwendet, wobei diese Bezeichnungen ein Material bezeichnen, das gestreckt und durch Kühlen auf seine gestreckten Abmessungen festgelegt worden ist. Ein orientiertes, d.h. ein wärmeschrumpfbares Material neigt dazu, zu seinen ursprünglichen nicht gestreckten Abmessungen zurückzukehren, wenn es auf eine geeignete Temperatur unterhalb seines Schmelztemperaturbereiches erwärmt wird.

Bei dem grundlegenden Verfahren zur Herstellung der oben diskutierten Folie wird also die extrudierte und zwecks Kühlung abgeschreckte Folie wieder auf ihren Orientierungstemperaturbereich erwärmt und orientiert. Das dem Orientieren dienende Strecken kann auf vielerlei Weise, wie beispielsweise durch "aufgeblasene Blasen-Techniken" oder "Spannrahmung" (tenter framing),

erfolgen. Die Bezeichnungen sind dem Fachmann bekannt und bezeichnen Orientierungsstufen, in denen das Material in Querrichtung (TD) oder in Längs- oder Maschinenrichtung (MD) gestreckt wird. Nach dem Strecken wird die
5 Folie schnell abgekühlt, um die orientierte molekulare Konfiguration abzuschrecken und auf diese Weise festzulegen oder zu blockieren.

Nach dem Blockieren der orientierten Molekularkonfiguration kann die Folie in Form von Rollen gelagert und
10 zur straffen Verpackung einer Vielzahl von Gegenständen verwendet werden. Hierzu wird das zu verpackende Produkt zunächst von dem wärmeschrumpfbaren Material umhüllt, was durch Heißversiegelung der Schrumpffolie, falls
15 erforderlich mit sich selbst, erfolgt. Anschließend wird das umhüllte Produkt erhöhten Temperaturen ausgesetzt, indem es beispielsweise durch einen Heißluft- oder Heißwassertunnel geführt wird. Dies bewirkt, daß die Folie auf das Produkt aufschumpft und eine straffe
20 Verpackung liefert, die sich eng an die Konturen des Produktes anlegt.

Die obige allgemeine Darstellung der Herstellung von Folien ist selbstverständlich nicht vollständig, da
25 dieses Verfahren dem Fachmann wohl bekannt ist. Es sei deshalb beispielsweise auf die US-PSen 4 274 900, 4 229 241, 4 194 039, 4 188 443, 4 048 428, 3 821 182 und 3 022 543 verwiesen, deren Offenbarungen hiermit
30 ausdrücklich eingeschlossen sein sollen.

Dem Fachmann stehen viele Variationen des oben allgemein beschriebenen Verfahrens in Abhängigkeit von der angestrebten Verwendung und den gewünschten Eigenschaften
35 der Folie zur Verfügung. Beispielsweise können die Mole-

küle der Folie während der Verarbeitung vernetzt werden, um die Widerstandsfähigkeit der Folien gegen Beschädigungen und andere Eigenschaften zu verbessern. Das Vernetzen und Verfahren zur Vernetzung sind allgemein bekannt. So kann die Vernetzung durch Bestrahlung der Folie oder alternativ auf chemischem Wege durch Verwendung von Peroxiden erfolgen. Eine andere mögliche Verfahrensvariante ist die Anwendung eines feinen Sprühnebels eines Silikonsprays auf der Innenseite des frisch extrudierten Materials, um die weitere Verarbeitbarkeit des Materials zu verbessern.

Die Polyolefingruppe und insbesondere die Polyolefingruppe der Schrumpffolien liefert einen weiten Bereich von physikalischen und Leistungseigenschaften wie Schrumpfkraft (Kraft, die eine Folie während des Schrumpfens je Flächeneinheit ihres Querschnitts ausübt), den Grad der freien Schrumpfung (die Verringerung der linearen Abmessung in einer bestimmten Richtung, der das Material unterliegt, wenn es im unbehinderten Zustand erhöhten Temperaturen ausgesetzt wird), Zugfestigkeit (die größte Kraft, die auf eine Einheitsfläche der Folie ausgeübt werden kann, bevor sie anfängt auseinanderzureißen), Versiegelbarkeit, Schrumpfungstemperaturkurve (der Zusammenhang von Schrumpfung und Temperatur), Zerreißbeginn und -widerstand (die Kraft, bei der eine Folie anfängt zu zerreißen und fortfährt zu zerreißen), optische Eigenschaften (Glanz, Trübung und Durchsichtigkeit des Materials) und Dimensionsstabilität (die Fähigkeit der Folie, ihre ursprünglichen Abmessungen unter verschiedenen Arten von Lagerbedingungen beizubehalten). Folieneigenschaften spielen eine wichtige Rolle bei der Auswahl einer bestimmten Folie und unterscheiden sich bei jedem Ver-

packungsverfahren und bei jeder Verpackung. Berücksichtigt werden müssen die Größe, das Gewicht, die Form und die Härte des Produkts sowie die Anzahl der Produktkomponenten. Weiterhin sind andere Verpackungsmaterialien, die zusammen mit der Folie verwendet werden können, und die Art der zur Verfügung stehenden Verpackungsvorrichtungen zu berücksichtigen.

Angesichts der vielen oben angeführten physikalischen Eigenschaften von Polyethylenfolien und angesichts der zahlreichen Anwendungen, mit denen diese Folien bereits in Verbindung gebracht worden sind und für die sie in Zukunft noch eingesetzt werden könnten, ist es ohne weiteres verständlich, daß der Bedarf für eine immer weitergehende Verbesserung irgendeiner oder aller der oben beschriebenen physikalischen Eigenschaften dieser Folien groß ist und fortlaufend besteht.

Dementsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine wärmeschrumpfbare Polyolefinfolie zu liefern, die eine Verbesserung gegenüber den bekannten Folien darstellt. Insbesondere soll die Erfindung eine Folie mit verbesserten Schrumpfspannungen, verbesserten optischen Eigenschaften, einem weiten Schrumpfungstemperaturbereich, einer verbesserten Versiegelbarkeit, einer verbesserten Widerstandsfähigkeit gegen Rißfortpflanzung und verbesserter maschineller Verarbeitbarkeit liefern. Schließlich soll die Erfindung eine verbesserte Polyethylenschrumpffolie liefern, in der entweder ein lineares Polyethylen niedriger Dichte oder ein lineares Polyethylen mittlerer Dichte als Bestandteil einer Kern- und/oder Zwischenschicht verwendet wird. Diese und weitere Aufgaben werden durch die erfindungsgemäße Polyolefinschrumpffolie gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend mehrschichtige Polyolefinfolien der in den Patentansprüchen gekennzeichneten Art.

5 Wenn nicht besonders angegeben und definiert oder beschränkt bedeuten die Bezeichnungen "Polymer" oder "Polymerharz" im Rahmen der vorliegenden Beschreibung Homopolymere; Copolymere, Terpolymere, Block- und Pfropfpolymer, statistische und alternierende Polymere.

10 Die Bezeichnung "Schmelzfluß" oder "Schmelzflußindex" bezeichnet die Menge eines thermoplastischen Harzes in Gramm, die durch eine bestimmte Öffnung unter einem bestimmten Druck und bei einer bestimmten Temperatur
15 innerhalb von 10 Minuten gedrückt werden kann, wie es in ASTM D 1238 beschrieben ist.

Der Ausdruck "Kern" oder "Kernschicht" bedeutet eine Schicht in einer mehrschichtigen Folie, die von beiden
20 Seiten durch zusätzliche Schichten eingeschlossen ist.

Die Bezeichnung "Außenschicht" bedeutet eine äußere Schicht (d.h. eine Oberflächenschicht) einer mehrschichtigen Folie.

25 Die Bezeichnung "Zwischenschichten" bedeutet eine Schicht einer Mehrschichtfolie, die weder eine Kernschicht noch eine Außenschicht ist.

30 Die Bezeichnung "Polyethylen niederer Dichte" (LDPE) betrifft Homopolymere von Ethylen mit einer Dichte von 0,910 bis 0,925.

Die Bezeichnung "lineares Polyethylen niederer Dichte" (LLDPE) betrifft ein Copolymer aus Ethylen und 8 % oder
35

weniger Buten, Octen oder Hexen mit einer Dichte von 0,910 bis 0,925, wobei die Moleküle lange Ketten mit wenigen oder keinen Verzweigungen oder vernetzten Strukturen sind.

5 Die Bezeichnung "lineares Polyethylen mittlerer Dichte" (LMDPE) betrifft ein Copolymer von Ethylen und weniger als 8 % Buten, Octen oder Hexen mit einer Dichte von 0,926 bis 0,940, wobei die Moleküle lange Ketten mit
10 wenigen oder keinen Verzweigungen oder vernetzten Strukturen sind.

Die Bezeichnung "Ethylen-Vinylacetat-Copolymer" (EVA) betrifft ein Copolymer aus Ethylen- und Vinylacetatmonomeren, wobei die sich von Ethylen ableitenden Einheiten in überwiegenden Mengen und die sich von Vinylacetat ableitenden Einheiten in untergeordneten Mengen vorlie-
15 gen.

20 Die Bezeichnung "Ethylen-Propylen-Copolymer" (EPC) betrifft ein Copolymer aus Ethylen- und Propylenmonomeren, wobei die sich von Propylen ableitenden Einheiten als überwiegender Bestandteil und die sich von Ethylen ableitenden Einheiten als untergeordneter Bestandteil vor-
25 handen sind.

Die Bezeichnung "Propylenhomopolymer" (PP) betrifft ein thermoplastisches Harz mit einer Dichte von ungefähr 0,90, das durch in bekannter Weise erfolgende Polymerisation von Propylen mit geeigneten Katalysatoren
30 hergestellt ist.

Es wurde gefunden, daß eine flexible, wärmeschrumpf-
bare, thermoplastische Verpackungsfolie mit einer vor-
35 teilhaften Kombination von physikalischen Eigenschaften

wie Schrumpfspannung, optischen Eigenschaften, Schneidfähigkeit, Versiegelbarkeit, Schrumpfungstemperaturbereich und Reißfestigkeit durch die erfindungsgemäße mehrschichtige, flexible, thermoplastische Verpackungsfolie geschaffen worden ist. Diese mehrschichtige Folie besitzt eine Kernschicht, die ein lineares Polyethylenharz geringer Dichte enthält. Das lineare Polyethylenharz niedriger Dichte kann durch lineares Polyethylenharz mittlerer Dichte ersetzt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform mit drei Schichten umfaßt außerdem neben der Kernschicht zwei Außenschichten, die jeweils eine Mischung aus einem Propylenhomopolymer und einem Ethylen-Propylen-Copolymer enthalten. Vorzugsweise ist die mehrschichtige Folie orientiert, so daß sie mindestens in einer Richtung wärmeschrumpfbar ist.

Die mehrschichtige Folie kann für bestimmte Anwendungen mit anderen polymeren Materialien kombiniert werden. Beispielsweise können verhältnismäßig dünne Schichten auf einer oder beiden Seiten der bevorzugten Drei-Schichten-Grundstruktur hinzugefügt werden, um die Siegelbarkeit zu verbessern oder die Gas- und Feuchtheitsdurchlässigkeit zu verringern.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft eine Fünf-Schichten-Folienstruktur. Eine bevorzugte Fünf-Schichten-Struktur umfaßt die selben Kern- und Außenschichten wie die oben beschriebene Drei-Schichten-Struktur und weist darüber hinaus zwei Zwischenschichten auf, die jeweils eine Mischung aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und entweder einem Ionomerharz oder einem linearen Polyethylen niedriger Dichte enthalten. Das Polyethylen niedriger Dichte der Zwischenschicht kann durch ein lineares Polyethylen mittlerer Dichte ersetzt werden.

Im folgenden soll die Erfindung anhand der Zeichnungen näher erläutert werden. Es zeigen:

5 Figur 1 einen Querschnitt durch eine bevorzugte Drei-Schichten-Struktur und

Figur 2 einen Querschnitt durch eine bevorzugte Fünf-Schichten-Struktur.

10 Aus Figur 1, die einen Querschnitt durch eine bevorzugte Drei-Schichten-Struktur zeigt, ist ersichtlich, daß diese Ausführungsform eine Kernschicht 2 und Außenschichten 1 und 3 aufweist. Das bevorzugte Dickenverhältnis der drei Schichten von 1/3/1 ist in Figur 1 wiedergegeben.
15 Ein bevorzugter Kernschicht 2-Bestandteil ist ein lineares Polyethylenpolymer niederer Dichte. Es wird jedoch angenommen, daß lineares Polyethylenpolymer mittlerer Dichte als Kernschichtbestandteil eingesetzt werden kann, ohne daß eine erhebliche Veränderung der Eigenschaften des fertigen Folienprodukts eintritt. Die Kernschicht 2 enthält lineares Polyethylen niederer Dichte (alternativ lineares Polyethylen mittlerer Dichte) oder die Kernschicht 2 kann eine copolymere Mischung von linearem Polyethylen niederer Dichte (alternativ linearem
20 Polyethylen mittlerer Dichte) mit entweder (a) einem Ethylen-Propylen-Copolymer oder (b) einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer oder (c) einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer gemischt mit einem Ionomerharz oder (d) Polyethylen niederer Dichte enthalten. Dementsprechend können die verschiedenen Mischungsformulierungen für die
25 Kernschicht 2 erfindungsgemäß aus den folgenden Gruppen ausgewählt werden:

- (1) 10 bis 100 % LLDPE gemischt mit 0 bis 90 % EPC oder
- (2) 10 bis 100 % LMDPE gemischt mit 0 bis 90 % EPC oder
- 5 (3) 10 bis 80 % LLDPE gemischt mit 20 bis 90 % EVA oder
- (4) 10 bis 80 % LMDPE gemischt mit 20 bis 90 % EVA oder
- 10 (5) 10 bis 80 % LLDPE gemischt mit 10 bis 80 % EVA und
10 bis 80 % Ionomerharz oder
- (6) 10 bis 80 % LMDPE gemischt mit 10 bis 80 % EVA und
10 bis 80 % Ionomerharz oder
- 15 (7) 10 bis 80 % LLDPE gemischt mit 20 bis 90 % LDPE
oder
- (8) 10 bis 80 % LMDPE gemischt mit 20 bis 90 % LDPE.
- 20 LLDPE wird als Abkürzung für das oben definierte lineare
Polyethylen niederer Dichte verwendet. LMDPE wird als
Abkürzung für das oben definierte lineare Polyethylen
mittlerer Dichte verwendet. EPC wird als Abkürzung für
ein Ethylen-Propylen-Copolymer, wie es oben definiert
25 worden ist, verwendet. EVA ist die Abkürzung für das
oben definierte Ethylen-Vinylaceta-Copolymer. Die Be-
zeichnung Ionomerharz wird verwendet, um allgemein die
Gruppe der Ionomerharze zu beschreiben. Eines der beme-
kenswertesten Ionomerharze wird von der Firma DuPont
30 unter der Bezeichnung Surlyn vertrieben.

Es hat sich gezeigt, daß eine besonders bevorzugte Kern-
schichtformulierung im wesentlichen aus linearem Poly-
ethylen niederer Dichte besteht. Dieses Material kann
35 von der Firma Dow Chemical Company unter der Bezeichnung
Dowlex 2045 bezogen werden.

Die Formulierungen für die Außenschichten 1 und 3 in Figur 1 können aus den folgenden Gruppen ausgewählt werden:

- 5 (1) EPC oder
- (2) 70 bis 90 % EPC gemischt mit 10 bis 30 % PP oder
- (3) 70 bis 90 % EPC gemischt mit 10 bis 30 % LLDPE oder
- 10 (4) 70 bis 90 % EPC gemischt mit 10 bis 30 % LMDPE.

Alle Abkürzungen haben die gleiche Bedeutung wie oben im Zusammenhang mit den Kernschichtformulierungen angegeben. Darüber hinaus ist PP die Abkürzung für ein Propylen-Homopolymer, wie oben definiert. Untersuchungen

15 haben ergeben, daß eine besonders bevorzugte Außenschichtformulierung im wesentlichen aus einer Mischung von 20 % PP und 80 % EPC besteht.

20 Das Propylen-Homopolymer kann von der Firma Herculex Chemical Company unter der Bezeichnung PD064 bezogen werden. Das Ethylen-Propylen-Copolymer kann von der Firma Soltex Chemical Company unter der Bezeichnung

25 .42X01 oder alternativ von der Firma Solvay Chemical Company unter der Bezeichnung KS400 bezogen werden.

Alle Prozentangaben in der Beschreibung und den Ansprüchen sind Gewichtsprozentangaben.

30 Alle Dichten in der Beschreibung und in den Ansprüchen sind in g/cm^3 angegeben.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht

35 aus einer Kernschicht, die im wesentlichen aus einem

linearen Polyethylen niederer Dichte besteht, und Außenschichten, die im wesentlichen aus einer Mischung von 20 % eines Propylen-Homopolymeren mit 80 % Ethylen-Propylen-Copolymer bestehen.

5

Wenngleich die oben beschriebenen Drei-Schichtenformulierungen grundsätzlich gegen über Strukturen mit mehr als drei Schichten aus Herstellungskosten Gründen bevorzugt sind, sind erfindungsgemäß auch verschiedene Fünfschichtenformulierungen hergestellt worden, die unter dem Gesichtspunkt der physikalischen Eigenschaften ebenfalls zufriedenstellend sind. Die Kosten für die Herstellung einer Fünf-Schichtenfolie sind jedoch grundsätzlich höher als die für die Herstellung einer Dreischichtenfolie.

15

Figur 2, die ein Querschnitt einer bevorzugten Fünfschichtenfolie ist, demonstriert das bevorzugte Schichtdickeverhältnis von 2/2/1/2/2. Die Kernschicht 6 kann jede der oben im Zusammenhang mit der Kernschicht 2 der Drei-Schichtenausführung beschriebene Kernschichtformulierung enthalten. Darüber hinaus kann die Kernschicht im wesentlichen aus entweder (1) einem Ethylen-Propylen-Copolymer (EPC) oder (2) einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) bestehen.

20

25

Die Außenschichten 4 und 8 der Fünf-Schichtenausführungsform können jede der Außenschichtenformulierungen enthalten, die oben im Zusammenhang mit den Außenschichten 1 und 3 der Drei-Schichtenausführungsform gemäß Figur 1 beschrieben worden sind.

30

Die Fünf-Schichtenausführungsform gemäß Figur 2 weist zusätzlich Zwischenschichten 5 und 7 auf. Diese Zwischenschichten können jede der oben im Zusammenhang mit der

35

Kernschicht 2 der Drei-Schichtenausführungsform beschriebenen Formulierungen enthalten. Darüber hinaus kann die Formulierung der Zwischenschichten 5 und 7 aus folgenden zusätzlichen Gruppen ausgewählt werden:

5

(1) EVA oder

(2) 20 bis 80 % LLDPE gemischt mit 20 bis 80 % Ionomerharz oder

10

(3) 20 bis 80 % LMDPE gemischt mit 20 bis 80 % Ionomerharz.

15

Die durchgeführten Untersuchungen haben ergeben, daß eine bevorzugte Fünf-Schichtenstruktur Außenschichten 4 und 8, die im wesentlichen aus einem Ethylen-Propylen-Copolymer (EPC) bestehen, Zwischenschichten 5 und 7, die im wesentlichen aus einer Mischung von 90 % Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit 10 % Ionomerharz bestehen, und eine Kernschicht 6 aufweist, die im wesentlichen aus einem linearen Polyethylen niedriger Dichte besteht. Das EPC kann von der Firma Soltex Chemical Company unter der Bezeichnung 42X01 bezogen werden. Das EVA kann von der Firma DuPont Chemical Company unter der Bezeichnung Alathon 3137 bezogen werden. Das Ionomerharz ist von der Firma DuPont Chemical Company unter der Bezeichnung Surlyn 1601 erhältlich. Das LLDPE wird von der Firma Dow Chemical Company unter der Bezeichnung Dowlex 2045 vertrieben.

20

25

30

35

Für den Fachmann ist es klar, daß alle obigen Gewichtsprozentangaben geringen Veränderungen unterworfen werden können. Darüber hinaus können diese Prozentangaben geringfügig variieren, wenn Additive wie der oben beschriebene Silikonöl oder Gleit- und Antiblockmittel verwendet

werden. Ein bevorzugtes Antiblockmittel ist Siliciumdioxid, das von der Firma Johns Manville unter der Bezeichnung White Mist vertrieben wird. Bevorzugte Gleitmittel sind Erucamid (erhältlich von der Firma Humko Chemical Company unter der Bezeichnung Kemamide E) und Stearamid (erhältlich von der Firma Humko Chemical Company unter der Bezeichnung Kemamide S) und N, N'-Dioleoylethylendiamin (erhältlich von der Firma Glyco Chemical unter der Bezeichnung Acrawax C). Ein bevorzugtes Silikonspray ist ein flüssiges Polyorganosiloxan, das von der Firma General Electric unter der Bezeichnung General Electric SF18 Polydimethylsiloxan hergestellt wird.

Die allgemeinen Bereiche zur Anwendung dieser Additive sind die folgenden:

(1) Siliciumdioxid:	250 - 3000 ppm
(2) Acrawax C:	200 - 4000 ppm
(3) Erucamid:	200 - 5000 ppm
(4) Stearamid:	200 - 5000 ppm
(5) Silikonspray:	5 mg/m ² und mehr.

Mit der Ausdrucksweise "im wesentlichen bestehend aus" sollen in der Beschreibung und den Ansprüchen geringe Prozentsatzabweichungen oder Additive oder Zusatzmittel dieser Art nicht ausgeschlossen werden.

Zusätzliche Schichten und/oder geringe Mengen an Additiven der oben beschriebenen Typen können sowohl bei der erfindungsgemäßen Drei-Schichten- als auch der Fünf-Schichtenstruktur zugefügt werden. Dabei ist jedoch darauf zu achten, daß die gewünschten Schrumpfspannungen, Schrumpfeigenschaften, optischen Eigenschaften und andere

Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie nicht negativ beeinträchtigt werden.

Bei dem bevorzugten Herstellungsverfahren für die erfindungsgemäße mehrschichtige Polyethylenfolie (Polyethylen niedriger Dichte oder mittlerer Dichte) bestehen die Basisstufen aus dem Mischen der Polymeren für die verschiedenen Schichten, dem Coextrudieren der Schichten unter Ausbildung einer mehrschichtigen Folie und der Streckung der Folie zur biaxialen Orientierung. Diese Stufen und zusätzliche erwünschte Stufen werden ausführlich in den folgenden Absätzen erläutert.

Das Verfahren beginnt mit dem Mischen der Rohmaterialien (d.h. der polymeren Harze) in den gewünschten Proportionen und Mengen, wie oben angegeben. Die Harze werden gewöhnlich von einem Lieferanten in Form von Pellets bezogen und können in bekannter Weise in einer Vielzahl von bekannten Mischvorrichtungen gemischt werden. Während des Mischens können auch die Additive und/oder Zusatzmittel, die verwendet werden sollen, zugesetzt werden.

Die gemischten Harze und die angewendeten Additive und/oder Zusatzmittel werden dann in die Fülltrichter der Extruder eingespeist, die die Spritzköpfe versorgen. Für die Drei-Schichtenfolie sind mindestens 3 Extruder erforderlich, wenn jede Schicht eine andere Zusammensetzung haben soll. Zwei Extruder werden mit dem Materialien für die inneren und äußeren Außenschichten und der andere Extruder mit dem linearen Polyethylenmaterial geringer oder mittlerer Dichte, das für die Kernschicht dient, beschickt. Falls erwünscht, können zusätzliche Extruder verwendet werden. Vorzugsweise werden die Materialien als Schlauch mit einem Durchmesser, der vom

Streckverhältnis und dem gewünschten Enddurchmesser
abhängt, coextrudiert. Dieser coextrudierte Schlauch
ist verhältnismäßig dick und wird als "Band" (tape)
bezeichnet. Kreisförmige Spritzköpfe sind bekannt und
5 können von einer Reihe von Herstellern bezogen werden.
Neben der Coextrusion in Form von Schläuchen können
auch Schlitzspritzköpfe verwendet werden, um das Mate-
rial in planarer Form zu coextrudieren. Bekannte Einzel-
oder Mehrschichtextrudierbeschichtungsverfahren können
10 gewünschtenfalls ebenfalls verwendet werden.

Ein weiterer möglicher Verfahrensschritt besteht darin,
daß Band oder den nicht expandierten Schlauch oder die
nicht expandierte Bahn durch Bombardierung mit energie-
15 reichen Elektronen aus einem Beschleuniger zu bestrahlen,
um die Materialien des Bandes zu vernetzen. Das Vernet-
zen erhöht die Strukturfestigkeit der Folie oder die
Kraft, mit der das Material gestreckt werden kann, bevor
es zerreißt, erheblich, wenn die Folienmaterialien vor-
20 wiegend Ethylen wie Polyethylen oder Ethylen-Vinylace-
tat sind. Die Bestrahlung verbessert auch die optischen
Eigenschaften der Folie und verändert die Eigenschaften
der Folie bei höheren Temperaturen. Wenn eine Bestrah-
lungsstufe durchgeführt wird, liegt eine bevorzugte
25 Strahlungsdosierung im Bereich von 0,5 MR bis 12,0 MR.
MR ist eine Abkürzung für Megarad. Ein Megarad sind
 1×10^6 Rad, wobei ein Rad diejenige Menge ionisieren-
der Strahlung ist, die zur Absorption von 100 Ergs Ener-
gie je Gramm bestrahltes Material unabhängig von der
30 Strahlungsquelle führt. In einigen Fällen kann es wün-
schenswert sein, die Mehrschichtfolie zuerst zu strecken
und sie dann zu bestrahlen oder, wenn eine nacheinander
erfolgende Beschichtung durchgeführt wird, können eine
Schicht oder eine Gruppe von Schichten bestrahlt werden
35 und dann können eine andere oder andere Schichten vor

der abschließenden Streck- und Orientierungsstufe hinzugefügt werden.

5 Wie oben angegeben, besteht eine mögliche zusätzliche Verfahrensstufe in der Anwendung eines feinen Silikon-sprays auf der Innenseite des frisch extrudierten Bandes.

10 Nach dem Coextrudieren, dem Abschrecken zwecks Abkühlung und gegebenenfalls der Bestrahlung wird das extrudierte Band wieder erwärmt und kontinuierlich durch einen inneren Luftdruck zu einer Blase aufgeblasen. Dadurch wird das enge Band mit dicken Wänden in eine breite Folie mit dünnen Wänden der gewünschten Dicke überführt. Dieses
15 Verfahren wird manchmal als "Technik der eingeschlossenen Blase" für die Orientierung oder als "Streckung" (racking) bezeichnet. Nach dem Strecken wird die Blase zusammenfallen gelassen und die Folie wird auf Halbzeugrollen, sogenannte "Mühlenrollen" (mill rolls) aufgewickelt. Das Streckverfahren orientiert die Folie, indem
20 sie in Querrichtung und in einem gewissen Ausmaß auch in Längsrichtung gestreckt wird, um die Moleküle umzuordnen und auf diese Weise der Folie Schrumpffähigkeit zu verleihen und die physikalischen Eigenschaften der
25 Folie zu modifizieren. Eine zusätzliche Streckung in Längsrichtung oder Maschinenrichtung kann erreicht werden, indem die Entlüftungswalzen, die das Zusammenfallen der aufgeblasenen Blase unterstützen, mit einer größeren Geschwindigkeit als die Walzen laufen, die zum Transport
30 des wiedererwärmten Bandes in den Streck- oder Blasenbereich dienen. Alle diese Orientierungsverfahren gehören zum Stand der Technik.

35 Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung und Klarstellung der Erfindung.

Beispiel 1

Eine Fünf-Schichtenstruktur mit einem ungefähren Schicht-
dickenverhältnis von 2/2/1/2/2 wurde durch Beschickung
5 von vier Extrudern extrudiert. Extruder Nr. 1, der die
Spritzköpfe für beide Zwischenschichten versorgte, wur-
de mit einer Mischung aus 90 % Ethylen-Vinylacetat-Co-
polymer (12 % Vinylacetat) (Alathon 3137 (Schmelzin-
dex 0,5)) und 10 % Ionomerharz (Surlyn 1601 (Dichte
10 0,940, Schmelzindex 1,4)) beschickt. Die Mischung ent-
hielt außerdem 1100 ppm Erucamid (Kemamide E) und
1100 ppm Stearamid (Kemamide S). Extruder Nr. 2, der
den Spritzkopf für die Kernschicht versorgte, wurde
mit 100 % linearem Polyethylen niederer Dichte (Dowlex
15 2045 (Dichte 0,920, Schmelzindex 1,0)) beschickt. Die
Extruder Nr. 3 und 4 versorgten jeweils einen Spritz-
kopf für eine Außenschicht und beide wurden mit 100 %
Ethylen-Propylen-Copolymer (3,5 % Ethylen) (Soltex 42X01
Schmelzfluß 4,5)) gemischt mit 1100 ppm Erucamid (Kema-
20 mide E), 1100 ppm Stearamid (Kemamide S) und 1100 ppm
Siliciumdioxid (White Mist) beschickt.

Extruder Nr. 1 wurde auf einer Temperatur im Bereich
von 199 bis 219° C gehalten. Extruder Nr. 2 wurde auf
25 einer Temperatur im Bereich von 210 bis 243° C gehalten.
Extruder Nr. 3 wurde auf einer Temperatur im Bereich
von 177 bis 188° C gehalten und Extruder Nr. 4 wurde
auf einer Temperatur im Bereich von 174 bis 185° C gehal-
ten. Der kreisförmige Spritzkopf wurde auf einer Tempe-
30 ratur im Bereich von 199 bis 224° C gehalten.

Nach dem Extrudieren der Schichten durch die kreisförmige
25,4 cm Spritzkopfoffnung wurde das schlauchförmige
Extrudat, daß eine Banddicke von ungefähr 381 µm und
35 eine Schlauchbreite von ungefähr 24,5 cm besaß, zwecks

Abkühlung abgeschreckt, indem es mit einer Geschwindigkeit von 11,3 m/Min. durch ein kaltes Wasserbad geleitet wurde. Der Schlauch wurde dann zwecks Orientierung wieder erwärmt, indem er durch eine Heizzone oder einen Ofen mit einer Geschwindigkeit von 11,6 m/Min. geführt wurde. Der Ofen wurde durch horizontale, vertikale und Dampfheizelemente geheizt. In diesem Beispiel wurde das horizontale Heizelement auf 93,3° C gehalten. Die vertikalen Heizelemente wurden auf einer Temperatur von 149° C gehalten und das Dampfelement, das Hitze lieferte, in dem Dampf durch Röhren oder Behälter im Inneren des Ofens geleitet wurde, wurde mit Dampf mit einem Druck von 0,14 kg/cm² beschickt.

Nach dem beschriebenen Erwärmen wurde das schlauchförmige Extrudat aufgeblasen und in Querrichtung ungefähr in einem Verhältnis von 4,8 : 1 und in Längsrichtung ungefähr in einem Verhältnis von 4,3 : 1 gestreckt. Danach wurde die Folie durch Wasserabschreckung gekühlt, um die orientierte Struktur festzulegen. Die Dicke der fertigen Folie betrug ungefähr 19 µm.

Die für diese Folienformulierung erhaltenen experimentellen Daten sind in Tabelle I angegeben, die sich an die Beispiele anschließt.

Beispiel 2

Eine Fünf-Schichtenstruktur mit einem ungefähren Schichtdickeverhältnis von 2/2/1/2/2 wurde durch Beschickung von vier Extrudern extrudiert. Extruder Nr. 1, der die Spritzkopfoffnungen für beide Zwischenschichten versorgte, wurde mit einer Mischung aus 50 % Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (12 % Vinylacetat) (Alathon 3137 (Schmelz-

index 0,5)) und 50 % linearem Polyethylen niederer Dichte (Dowlex 2045 (Dichte 0,920, Schmelzindex 1,0)) und 1100 ppm Erucamid (Kemamide E) beschickt. Extruder Nr. 2, der die Spritzkopföffnung für die Kernschicht versorgte, wurde mit 100 % linearem Polyethylen niederer Dichte (Dowlex 2045 (Dichte 0,920, Schmelzindex 1,0)) beschickt. Die Extruder Nr. 3 und 4 versorgten jeweils eine Spritzkopföffnung für eine Außenschicht und wurden beide mit 100 % Ethylen-Propylen-Copolymer (2,7 % Ethylen) (ARCO K-193 (Schmelzfluß 2,3)) einschließlich 1100 ppm Erucamid (Kemamide E) und 1100 ppm Silikon (White Mist) beschickt.

Extruder Nr. 1 wurde auf einer Temperatur im Bereich von 207 bis 213° C gehalten. Extruder Nr. 2 wurde auf einer Temperatur im Bereich von 204 bis 246° C gehalten. Extruder Nr. 3 wurde auf einer Temperatur im Bereich von 180 bis 224° C gehalten, während Extruder Nr. 4 auf einer Temperatur von 180° C bis 210° C gehalten wurde. Der kreisförmige Spritzkopf wurde auf einer Temperatur im Bereich von 199 bis 219° C gehalten.

Nach dem Extrudieren der Schichten durch die kreisförmige 25,4 cm Spritzkopföffnung wurde das schlauchförmige Extrudat mit einer ungefähren Bandbreite von 22,2 cm und einer Dicke von 431,8 µm zur Abkühlung abgeschreckt, indem es mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 11,7 m/Min. durch eine kaltes Wasserbad geführt wurde. Das schlauchförmige Extrudat wurde dann zur Orientierung wieder erwärmt, indem es mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 11,4 m/Min. durch eine Heizzone oder einen Ofen geführt wurde. Der Ofen wurde durch horizontale, vertikale und Dampfelemente beheizt. In diesem Beispiel wurde das horizontale Heizelement auf einer Temperatur von 100° C gehalten. Das vertikale Heizelement wurde auf einer Temperatur von 173° C gehalten und das Dampf-

element, das Wärme lieferte, indem Dampf durch Röhren oder Behälter innerhalb des Ofens geleitet wurde, wurde mit Dampf unter einem Druck von $0,49 \text{ kg/cm}^2$ beschickt.

5 Nach dem Erwärmen wurde das schlauchförmige Extrudat aufgeblasen und in Querrichtung ungefähr im Verhältnis von $4,8 : 1$ und in Längsrichtung in einem ungefähren Verhältnis von $4,5 : 1$ gestreckt. Danach wurde die Folie zur Blockierung der orientierten Molekularstruktur durch
10 Abschrecken gekühlt. Die Dicke der fertigen Folie betrug ungefähr $19 \text{ }\mu\text{m}$.

Die beim Testen dieses Materials erhaltenen Daten sind in Tabelle I wiedergegeben.

15

Beispiel 3

Eine Drei-Schichtenstruktur mit einem ungefähren Schichtdickeverhältnis von $1/3/1$ wurde unter Beschickung von
20 vier Extrudern extrudiert. Die Extruder Nr. 1 und 2, die die Spritzkopfoffnung für die Kernschicht versorgten, wurden mit 100 % linearem Polyethylen niedriger Dichte (Dowlex 2045 (Dichte $0,920$, Schmelzindex $1,0$))
25 zusammen mit 3300 ppm Erucamid (Kemamide E) beschickt. Die Extruder Nr. 3 und 4 versorgten jeweils eine Spritzkopfoffnung für eine Außenschicht und wurden beide mit einer Mischung aus 80 % Ethylen-Propylen-Copolymer ($3,5 \%$ Ethylen) (Soltex 42X01 (Schmelzfluß $4,5$)) und 20 % Propylen-Homopolymer (Herculex PD064 (Dichte $0,906$, Schmelzfluß $3,5$)) zusammen mit 3300 ppm Erucamid (Kemamide E) und 1100 ppm Siliciumdioxid (White Mist) und 1650 ppm Acrawax C beschickt.
30

35

Die Temperatur des Extruders Nr. 1 wurde im Bereich von 202 bis 252° C gehalten. Der Extruder Nr. 2 wurde auf einer Temperatur im Bereich von 219 bis 243° C gehalten. Extruder Nr. 3 wurde auf einer Temperatur von 188 bis 191° C gehalten. Extruder Nr. 4 wurde auf einer Temperatur von ebenfalls 188 bis 191° C gehalten. Der kreisförmige Spritzkopf wurde auf einer Temperatur von 196° C gehalten. Die tatsächlichen Temperaturbereiche, auf denen die Extruder und die Spritzköpfe gehalten wurden, wurden in diesem Beispiel nicht aufgezeichnet.

Nach dem Extrudieren der Schichten durch die kreisförmige 25,4 cm Spritzkopfoffnung wurde das schlauchförmige Extrudat zwecks Abkühlung abgeschreckt, indem es mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 11,85 m/Min. durch ein kaltes Bad geleitet wurde. Nach dem Extrudieren des Bandes wurde ein feiner Silikonsprühnebel auf der Innenseite des extrudierten Schlauchs in einer Menge von 50 bis 70 mg/m² aufgebracht. Das gekühlte schlauchförmige Extrudat wurde dann zur Orientierung wieder erwärmt, indem es mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 11,3 m/Min. durch eine Heizzone oder einen Ofen geleitet wurde. Der Ofen wurde durch horizontale, vertikale und Dampfheizelemente beheizt. In diesem Beispiel wurde das horizontale Element auf einer Temperatur von 93,4° C gehalten. Das vertikale Element wurde auf einer Temperatur von 152° C gehalten, während das Dampfelement, das Wärme lieferte, indem Dampf durch Röhren oder Behälter innerhalb des Ofens geleitet wurde, mit Dampf unter einem Druck von 0,25 kg/cm² beschickt wurde.

Nach dem Wiedererwärmen wurde das schlauchförmige Extrudat in Querrichtung im Verhältnis von ungefähr 4,8 : 1 und in Längsrichtung im Verhältnis von ungefähr 4,5 : 1

gestreckt. Danach wurde die Folie durch Abschrecken mit Wasser gekühlt, um die orientierte Struktur zu blockieren. Die Dicke der fertigen Folie betrug ungefähr 19 μm .

5

Die beim Testen dieser Folie erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I wiedergegeben.

10

15

20

25

30

35

Tabelle I

<u>Beispiel</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
Schichtdickeverhältnis	2/2/1/2/2	2/2/1/2/2	1/3/1
Zugfestigkeit x 100 (kg/cm ²) ¹			
MD	6,83	8,8	8,76
TD	7,77	7,39	9,19
Dehnung (%) ²			
MD	86	98	113
TD	65	107	102
Modulus x 1000 (kg/cm ²) ³			
MD	6,35	6,91	6,79
TD	7,19	6,99	6,87
Rißfortpflanzung (g) ⁴			
MD	4,10	4,33	9,60
TD	4,01	5,53	9,83
Rißfestigkeit (kg) ⁵			
MD	0,318	0,277	0,272
TD	0,408	0,377	0,304
Schrumpfeigenschaften bei 93° C			
freie Schrumpfung (%) ⁶			
MD	16	14	12
TD	18	20	17
Schrumpfungsspannung (kg/cm ²) ⁷			
MD	16,8	21,3	20,2
TD	23,0	32,1	35,8
bei 126,7° C			
freie Schrumpfung (%) ⁶			
MD	52	49	48
TD	57	57	54
Schrumpfungsspannung (kg/cm ²) ⁷			
MD	15,5	24,3	30,5
TD	25,7	29,6	37,8
bei 138° C			
freie Schrumpfung (%) ⁶			
MD	71	66	62
TD	67	68	64
Schrumpfungsspannung (kg/cm ²) ⁷			
MD	16,7	24,5	30,4
TD	21,3	25,5	41,0
optische Eigenschaften ⁸			
Trübung (%)	2,5	2,1	2,0
Glanz (45°)	94	88	88
Gesamtdurchlässigkeit	92,5	92,2	92,2

- 1 ASTM D 882
- 2 ASTM D 882
- 3 ASTM D 882
- 5 4 ASTM D 1938
- 5 5 ASTM D 1004
- 6 6 ASTM D 2732
- 7 7 ASTM D 2838
- 10 8 ASTM D 1003

15 Alle in Tabelle I angegebenen Daten sind Durchschnitts-
werte, die gemäß den angegebenen ASTM-Standards erhalten
worden sind.

20

25

30

35

31-

Nummer:
Int. Cl.³:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

3305198
B 29 D 9/00
16. Februar 1983
1. September 1983

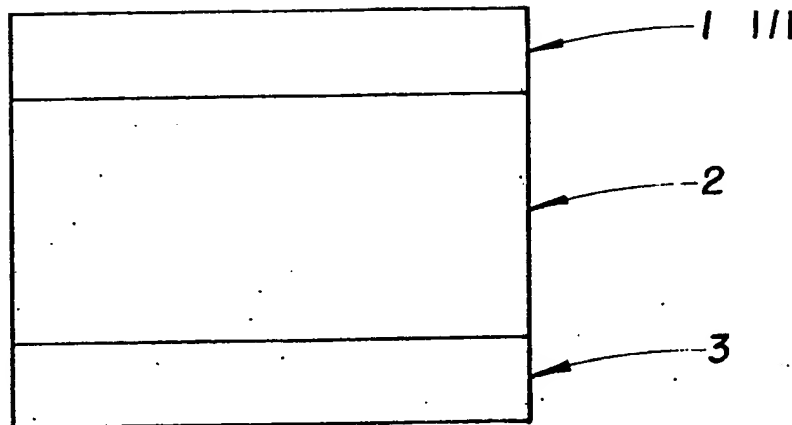


FIG. 1

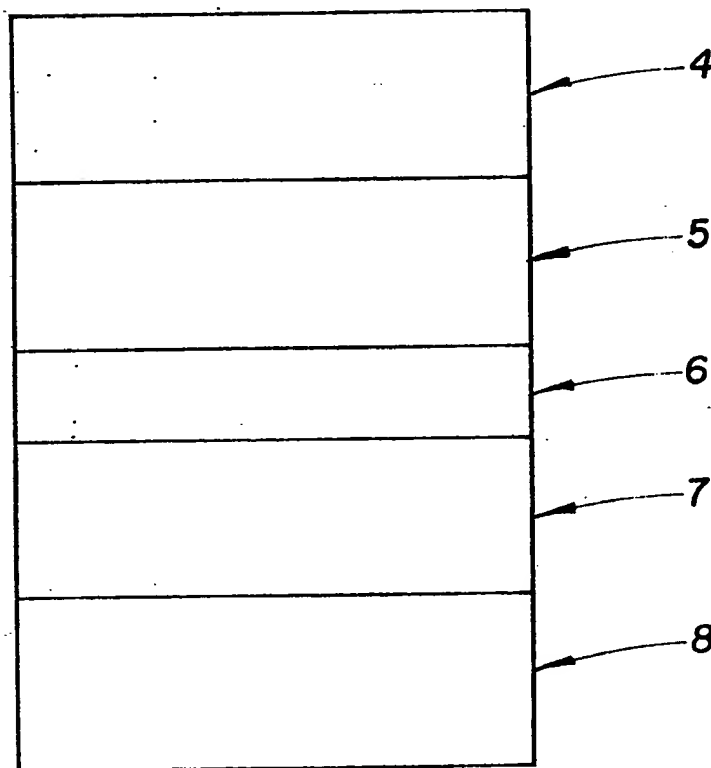


FIG. 2